

<報文>ニッケルの硫化物と酸化物の相互反応について

著者	横山 憲三, 戸沢 一光, 矢沢 彬
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	31
号	1
ページ	1-7
発行年	1975-09-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32703

ニッケルの硫化物と酸化物の相互反応について

横山 憲三* 戸沢一光* 矢沢 彬*

Mutual Reaction between Nickel Sulfide and Nickel Oxide. By Kenzo YOKOYAMA, Kazuteru TOZAWA and Akira YAZAWA

The mutual reaction between NiS and NiO is determined experimentally at a temperature in 900–1,200°C under a reduced pressure of 0.01 mmHg, using pelletized samples.

As expected thermodynamically, the sulfide-oxide reaction resulting in the formation of Ni and SO₂ is far easier than the dissociation reaction of each of the compounds.

The reaction is examined when the sample pellet held at a constant temperature, up to which was heated at a rate of 150°C/min. It was noticed that the reaction progressed in three different behaviours, as described below, depending on the temperature at which the sample pellet is kept.

- i) 900–1,040°C: The final reaction fraction increased with rising temperature at which the sample pellet is kept. Above 1,000°C, the reaction progressed to a nearly complete stage;
- ii) 1,040–1,060°C: The final reaction fraction is about 0.60;
- iii) Above 1,060°C: The final reaction fraction is approximately 1.00;

It was confirmed that only the sample pellet held at a temperature in 1,040–1,060°C was coated completely with a smooth film which was made up of Ni₃S₂-Ni at room temperature.

When the sample pellet is heated to 1,000°C at a rate of 150°C/min, and then elevated to 1,100°C incrementally, the time required to attain a complete mutual reaction is far shorter than that for which the sample pellet is held at 1,100°C.

At a molar ratio of NiO/NiS=2, 99% purity nickel metal is obtained.

(Received June, 16, 1975)

1. 緒 言

純ニッケルの製造では、鉱石中のニッケル成分を酸化ニッケル、硫化ニッケルの形に濃縮し、次の精製過程に送るのが一般である。濃縮方法としては、酸化鉱、硫化鉱をそれぞれ、硫化溶錬および焙焼溶錬を経て、転炉で脱鉄を行いマットを製造する乾式法と、硫化鉱に対しての Sheritt Gordon 法、酸化鉱を選択還元した後、アンモニア浸出を行う Nicaro 法、および硫酸浸出を行う Moa Bay 法などの湿式法とに大別される。これらの濃縮過程を経たニッケルは、おおむね Ni₃S₂, NiS, NiO の形をとり、次に電解、カーボニル化などの工程を通り、漸次純度を高めていく¹⁾。

しかしながら現在の精製過程では、酸化ニッケル、硫化ニッケルを同時処理することは困難であり、そのため濃縮履歴の違いによって、精製工程が制約され、複雑化せざるをえない。そこで本実験では、この半製品の酸化ニッケル、硫化ニッケルを同時利用し、粗ニッケルを製造する方法として相互反応の可能性を検討してみた。

硫化物と酸化物を相互反応させ、酸素、イオウを SO₂ として除去し、粗金属を得る方法は、以前から銅製錬²⁾ や鉛製錬³⁾ において知られており、白カワより粗銅を生成させる造銅期の反応や、床吹きによる鉛精鉱の直接製錬反応は、これらの系において相互反応が進みやすいことと関連がある。これに対しニッケルの場合、その知見はまだ浅く、最近では Ni₃S₂, NiO を利用した Jena⁴⁾ による研究が報告されているだけである。第1図は 1,000°C における Ni と Cu の log P_{O₂}—log P_{S₂}

選鉱製錬研究所報告 第682号 日本鉱業会昭和50年度春季大会にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

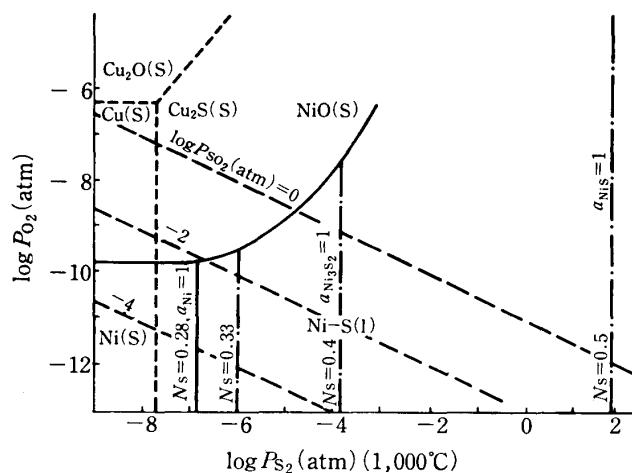
1) J.R. Bold: *The Winning of Nickel*, 1st ed., (1967), Methuen, London.

2) 建部信也, J.J. Byerlyey, G.L. Rempel: 日本鉱業会誌, **90** (1974), 1041.

3) 矢澤彬, A. Gubčová: 選研彙, **22** (1966), 127.

4) P.K. Jena, & P.M. Prasad: *Metall Trans*, **2** (1971), 1651.

ポテンシャル図*を表わしたものであり、図中の斜め破線は $\log P_{\text{SO}_2}$ を示している。実際の造銅期の反応はこれより高温であるが、 $1,000^\circ\text{C}$ におけるこの図の、 $P_{\text{SO}_2}=1 \text{ atm}$ の斜線が $\text{Cu}(\text{S})$ の安定領域を横切ることからも、常圧下で相互反応が起りやすいことが頷ける。



第1図 Ni-S-O系およびCu-S-O系ポテンシャル図
(実線はNi-S-O系、点線はCu-S-O系)

であることが確かめられた。NiOは市販の特級試薬を用いたが、同様な分析の結果、これも99.9%の純度を有していることが認められた。これらの試料を-250 meshに粉碎し、おのおの所要量をV型混合機で十分混合した後、ペレットを作製し、これを実験試料とした。

実験は反応の進行状況を知るために、 $5 \times 4 \text{ mm}\phi$ 、重量約340 mgのペレットを用いた熱天秤による重量変化の測定と、 $10 \times 11 \text{ mm}\phi$ 、重量約5.6 gのペレットを石英反応管中に所要温度、所定時間保持した時の重量変化を測定する、二通りについて行なった。熱天秤による実験は、反応の途中経過を時々刻々と追える点で非常に便利であるが、使用した装置では試料の量が少量に限定されるため、化学分析に不便なこと、使用温度が $1,000^\circ\text{C}$ 程度に止まるという難点があった。そこで熱天秤により大略の傾向を把握した後、大きなペレットを石英反応管中に所定時間保持したものについて検討を加えた。

操作は、系内の真空度がピラニイ真空計で 10^{-2} mmHg 程度に到達したことを確認した後、あらかじめ所要温度に加熱している炉に装入し、所定時間保持した。この真空計の使用によって、系内の真空度を連続的に測定することが可能であり、とくに石英反応管中での実験の際、反応の進行状況を推定するのに役立った。

個々の実験結果は、たとえばNiO/NiS=2のモル比で混合したペレットの場合、 $\text{NiS} + 2\text{NiO} = 3\text{Ni} + \text{SO}_2$ に基づいて反応が完了するならば、26.6%の重量減を示すはずであり、この状況を反応率1と仮定し、これより算出した反応率を用いて測定値を整理した。一般的には反応率は次式によって計算される。

$$R = \frac{W^0 - W}{16S(C+2)} \times 100 (\%)$$

W^0 : 実験前の重量, W : 実験後の重量

S : 混合したNiSモル数, C : NiO/NiSモル比

* 必要な熱力学的数値は O. Kubaschewski, E. L. Evans & C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed., (1967), Pergamon Press, 竹脇正広, 阿座上竹四, 亀田満雄: 選研彙 28 (1972), 113より求めた。

一方、ニッケルの場合は、NiOがかなり安定であり、常圧下でNi(S)の生成をみることは難しく、 10^{-4} atm (約 10^{-2} mmHg)程度の減圧が必要とされる。

本実験では、酸化物としてNiO、硫化物としてNiSを用い、 10^{-2} mmHg 程度の減圧下で実験を行い、それに伴う基礎的諸問題を検討してみた。

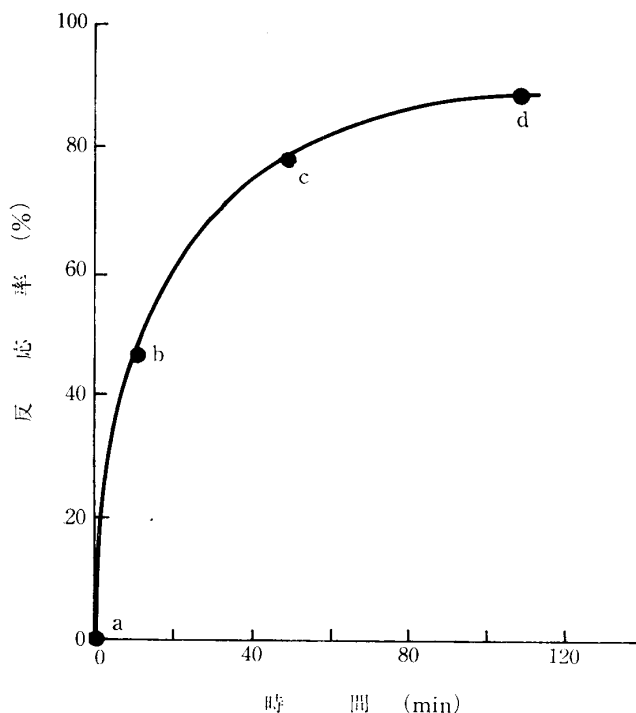
2. 実験方法

実験に供したNiSは石英アンプル中にNi, S粉末を化学量論比に混合した後、真空封入し2~3日加熱して作製した。えられた試料はX線回折で同定し、また化学分析を行ったところ、99.9%のNiS

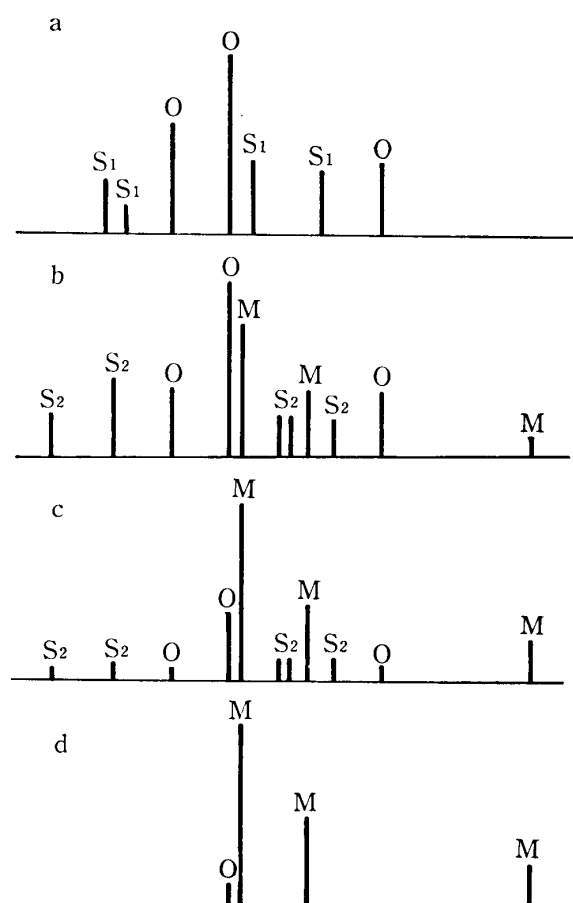
3. 実験結果

3.1 熱天秤を用いた実験結果

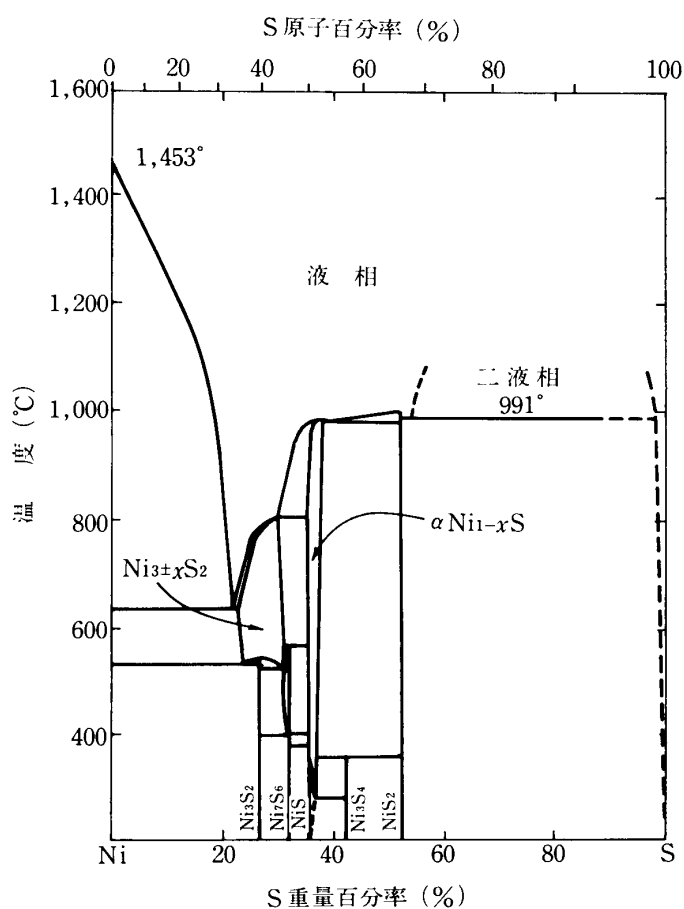
反応が進行するにつれて、試料がどのように変化して行くか、X線回折で同定することによって検討してみた。第2図は混合モル比 $\text{NiO}/\text{NiS}=2$ 、炉を入れる前の系内の真空度 10^{-2}mmHg 以下、温度 980°C の条件で行なった際の反応時間と反応率の関係を表わしたものである。第3図は第2図の各点で実験を止め、X線回折で同定したものである。これらの図から明らかなように NiS は瞬時に Ni_3S_2 に変化し、同時に Ni が現われる。時間が経過するにつれて Ni の相対度は大きくなり、 Ni_3S_2 、 NiO の線は漸次減少する傾向を示し、最終的には Ni と痕跡程度の NiO の回折ピークが存在する。第1図のポテンシャル図は、 $1,000^\circ\text{C}$ において NiS 解離圧が 1atm 以上になるこ



第2図 反応進行に伴う試料変化
 980°C , $\text{NiO}/\text{NiS}=2$, 10^{-2}mmHg



第3図 反応進行に伴う試料変化 a, b, c, dは図2中の各点でのX線回折ピーク
 O: NiO , S_1 : NiS , S_2 : Ni_3S_2 , M: Ni



第4図 Ni-S 平衡状態図⁵⁾

とを示唆しており, 減圧ではNiSは瞬間的により低級な硫化物に変化するものと思われる. X線回折では, この低級硫化物として, Ni_3S_2 のみ検出されたが, このことは第4図のNi-S系平衡状態図⁵⁾によって説明されるだろう. NiSは実験開始後直ちに S_2 と低級硫化物に解離し, 前者は酸化

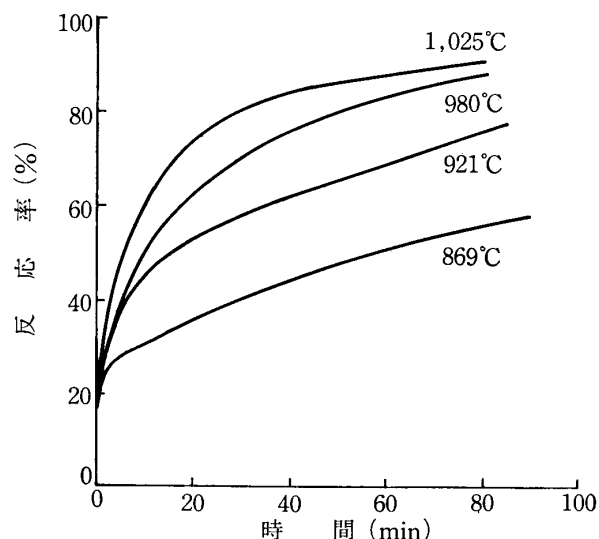
物と反応して後者と共にNi-Sの融体となる. この融体はNiOとの相互反応を行ない, 次第に融体中のS含有量を少なくし, ついには金属Niの生成に及ぶものと推定される. このような状況にあるNi-S融体を, 真空状態で放冷しても, 高温組織を保持させることは難しく融体は共晶点を通りNiと Ni_3S_2 に分離し, そのため硫化物として Ni_3S_2 のみしか現われてこないと考えられる.

第5図は温度の影響を検討した結果で, 869°C , 921°C では80分後でもかなり大きい進行速度を示すが, $1,025^\circ\text{C}$ では小さくなり反応率も90%前後に達する.

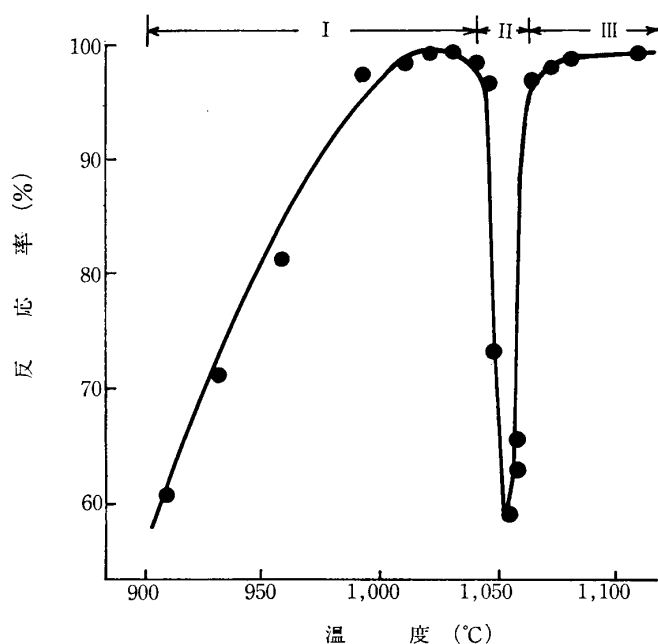
3.2 石英反応管中での実験結果

前述したように熱天秤法では, 高温での実験が困難であり, また試料量も制約されるため, ペレットを大きくしそれを石英反応管中に保持する方法によって同様の実験を行なってみた.

第6図はこの方法によって, $\text{NiO}/\text{NiS}=2$, 所要温度に加熱した炉を入れる前の系内の真空度 10^{-2}mmHg , 反応時間20時間の条件下で実験を行なった結果である. 石英反応管中での実験では, 初めの系内の真空度は 10^{-2}mmHg 程度であり, 熱天秤法の場合より若干低い, これは系全体が大きくなり, 気密性がいく分悪くなったためであろう. 図から反応は温度によって三つの部分に分割されるように思われる. すなわち温度の上昇とともに反応率が增大する範囲($900\sim 1,040^\circ\text{C}$), 反応率が急激に低下する範囲($1,040^\circ\text{C}\sim 1,060^\circ\text{C}$), 反応率が再び98%以上に復活する範囲($1,060^\circ\text{C}$ 以上)の三通りに分けられる.



第5図 温度による反応率の変化
 $\text{NiO}/\text{NiS}=2$, 10^{-2}mmHg



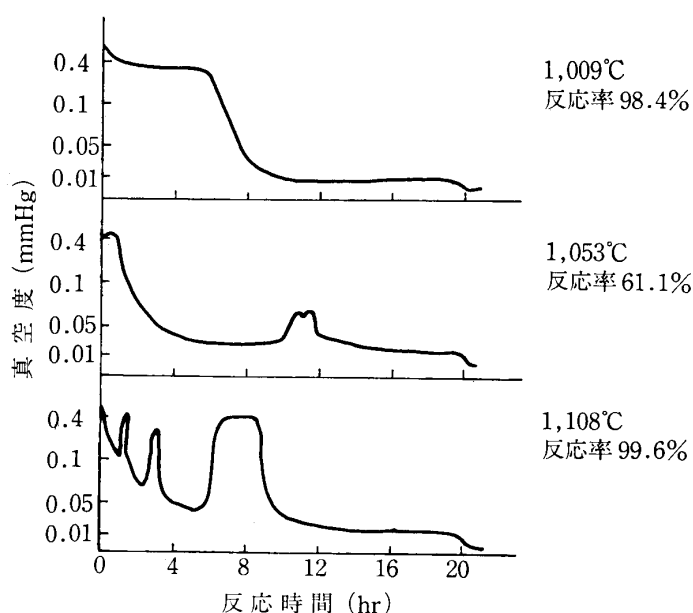
第6図 温度による反応率の変化
反応時間 20hr, 10^{-2}mmHg , $\text{NiO}/\text{NiS}=2$

このことは第7図によって一層明確になる. 図は反応の進行に伴う真空度の変化をピラニイ真空計で追ったもので, 三つの部分の代表的な結果を示した. 初めのIの範囲では, 真空度は連続かつスムーズに良くなり, 99.9%の反応率を示す場合は約8時間程度でもとの真空度にもどる. 一方,

5) E. M. Levin, C. R. Robbins & H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement*, (1969), 516. The American Ceramic Society.

II, III の温度範囲においては反応管内の真空度は不連続的に変化する. とくに III の領域ではこの傾向が顕著であり, 途中必ず大きな真空度の低下領域が存在する. これに対し, II の範囲では真空度の不連続現象はゆるやかになり, まれには全くない場合も存在し短時間でもとの状態にもどってしまう.

写真1の実験後の試料外観も三つの温度範囲によってかなり明瞭な相違が生じる. II の範囲の試料表面は亀裂がなく, あたかも融体が表面を覆ったような様相を示し, 色も硫化物と似た灰色を呈した. 1,050°C, 反応率 59.1% の試料表面を X 線回折で調べたところ Ni_3S_2 と Ni の回折ピークが検出された. これに対し I, III の実験後の試料はともに亀裂があるが, その度合は後者のほうが激しい. また反応率が 99% とは



第7図 各温度での時間経過に伴う真空度の変化

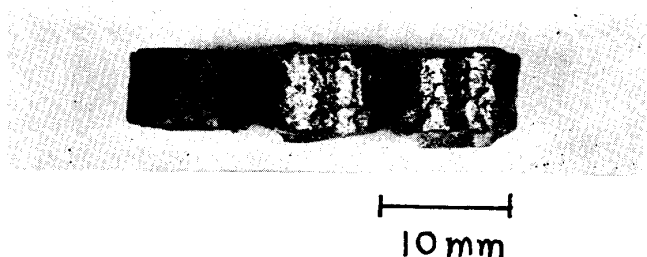
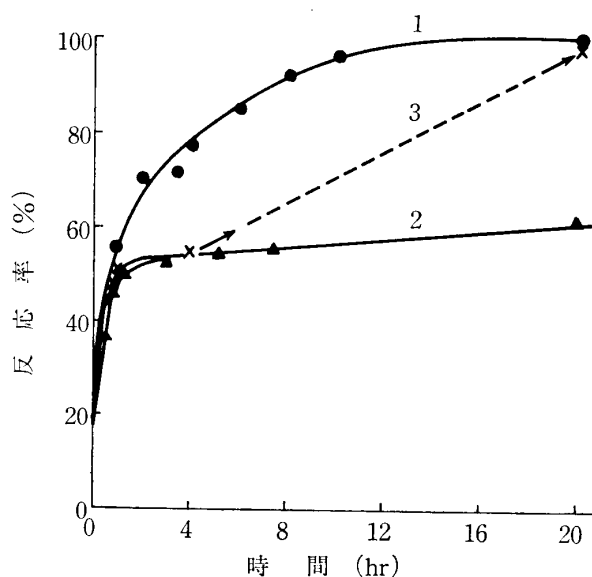


写真1 20時間後の試料外観
左より 1,020°C 99%, 1,053°C 59%, 1,071°C 98%
(% は反応率を表わす)

とんど金属と思われる試料でも, I の範囲のものは黒味がかかった灰色を呈するが, III の範囲ではいわゆる金属光沢を持っている.

このような真空度の変化の違いおよびそれと関連があると思われる外観上の相違をさらに検討するために, 三つの部分について時間の経過に伴う反応率の変化を追ってみた. 第8図はその結果であるが, ほぼ真空度の変化と反応率の変動が対応している. 図中の 1020°C の場合, 反応は連続的に進行し, 8時間後反応率は 95% 前後に達し, 以後上昇率はわずかなものとなる. 真空度もほぼ同じ時間が経過したところで, 初めの状態に近くなりそれ以後ほとんど変動を示さない. 20時間真空加熱しても 60% 程度にしかならない II の領域では, 反応は 2 時間後 50% ぐらいで



第8図 時間経過に伴う反応率の変化
1: 1,020°C, 2: 1,052°C, 3: 1,071°C

停滞し始め、真空度ももとの状態に帰る。反応が再度復活する III の場合も、50% 前後で反応は鈍化し、真空度の再度の悪化とともに反応率は上昇し、20 時間後には 99% 近くまで反応は進行する。第 8 図中の 1,071°C のとき、反応は 1 時間後に停滞し始め、4 時間後に復活し、以後停滞、復活をくり返しながらか反応率を上昇させていくが、高温になるほど最初の復活の現われる時間が短くなり、

1,100°C になると 10 時間程度で反応は終了してしまう。

このような現象、とくに反応が停止、復活する原因として、実験後の試料外観からも融体がペレット表面を覆い脱ガスを妨げ、それが高温になると内部のガス圧に耐えられなくなって破れ、反応が復活することが考えられる。写真 2 は第 8 図中の各温度で 15 分真空加熱した後の試料外観で、1,020°C では 40%, 1,053°C では 38%, 1,071°C では 49% の反応率を示す。1,020°C, 1,053°C で観察される滴

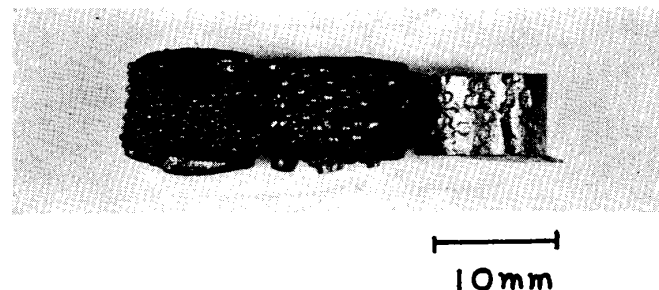
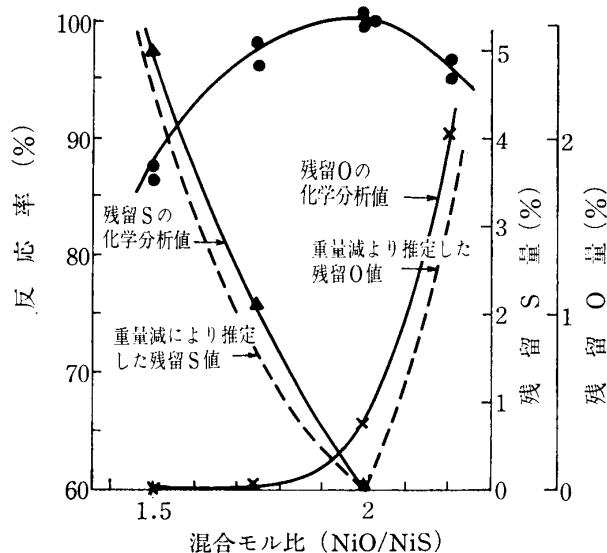


写真 2 15 分後の試料外観
左より 1,020°C 40%, 1,053°C 38%, 1,071°C 49%
(%は反応率を表わす)

状の物体は 1,071°C では消失し、これと対応して真空度も良くなり始める。1,053°C の場合でも約 1 時間後には消失し、それに伴って同様な傾向が現われる。この滴状の物体を X 線回折で同定したところ Ni_3S_2 , Ni が検出され、これは 1,053°C, 20 時間真空加熱した後の試料表面と同じであった。以上の観察結果および Ni-S 系平衡状態図を考慮すると、この物体は Ni-S 融体と考えられ、これが表面を覆ってしまうと脱ガスが妨げられ反応が停滞してしまうものと思われる。これに

対し 1,021°C の場合、時間が経過するにつれて滴状融体の数は少なくなるが、4 時間後の試料でも残存していることから、I の温度範囲では融体が表面を覆わないため反応がスムーズに進行するものと推定される。このような現象に対する定性的な説明は得られたが、根本的な原因解明には、熱対流のない真空状態での熱伝導に注意を払ってさらに検討する必要がある。

今までの実験では、ある設定温度に一気に上昇させそこで一定時間保つ方式をとって来たが、前述のような現象が現われ、反応が停滞してしまう温度領域が存在するため、まず 1,000°C の炉に装入し、それから逐次温度を上昇させることによって反応の停滞を防げるかどうか試みてみた。第 9 図はその結果で、真空度は 1,050°C, 1,100°C と温度を上昇させるたびに悪くなるが、1,100°C で 1 時間ぐ



第 9 図 混合モル比の影響

反応時間: 1,000°C 2.5 hr
1,050°C 2.5 hr
1,100°C 10 hr
1,150°C 2 hr
1,200°C 1 hr

以後温度を上昇させてもほとんど変化しない。真空度の不変動状態に入るまでの時間は、この方法では 6 時間と一番短く、一層効率のよいやりかたのように思われる。このほか第 9 図にはこの方法によった混合モル比の影響および実験後のペレット中の S, O の分析値を示した。混合モル比は 2

のところが最適であり、それからどちらにずれても反応率が低下する。このことは、反応が硫化物の解離などではなく、硫化物、酸化物の相互反応により SO_2 を生成して進むことを示唆している。また第9図中には、重量減より算出した残留 S, O と、化学分析のそれを併記してある。全体的な傾向はほとんど一致しており、逆に分析値の S, O から計算した反応率は重量減のそれとほとんど変わらず、最大でも 0.5% の差が生じる程度であった。本実験では重量減が反応率を示すとして結果を整理してきたが、以上のことからそれが妥当であることが確認された。最適状態では S: 0.02%, O: 0.3% であった。

4. 結 言

10^{-2} mmHg 程度の減圧下で、NiO, NiS を混合したペレットを加熱することによって次の結果を得た。

- 1) NiS は即座に解離し、 S_2 とより低級な Ni-S 融体となり、双方とも NiO と反応する。
- 2) Ni-S 融体によって反応が停滞する温度範囲とそうでない範囲とが存在する。しかし、逐次温度を上昇させることによってこれを防ぎ、また反応時間も短縮できる。
- 3) 最適混合モル比は2であり、反応は相互反応に基づく脱 SO_2 によって進行するものと思われる。また最適状態での残留 S, O は 0.02%, 0.3% であった。

以上の結果から、 $1,000^\circ\text{C}$ 、 10^{-2} mmHg 程度で硫化物、酸化物の相互反応を利用し粗ニッケルを製造することができ、さらに温度および真空度を高めることによって製品として耐える純度のものも得れるはずであり、方法の簡便さ、同時処理などを考慮するなら、状況によっては興味ある方法となるかもしれない。